

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

WEST**End of Result Set**

Generate Collection

Print

L1: Entry 1 of 1

File: DWPI

Sep 11, 1998

DERWENT-ACC-NO: 1998-548739

DERWENT-WEEK: 199847

COPYRIGHT 2003 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Third group nitride semiconductor device for LED, semiconductor laser - includes two types of impurities with predetermined contents to buffer layer, formed on single crystal substrate

PATENT-ASSIGNEE:

ASSIGNEE

FUJI ELECTRIC CO LTD

CODE

FJIE

PRIORITY-DATA: 1997JP-0055590 (February 24, 1997)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE	PAGES	MAIN-IPC
JP 10242586 A	September 11, 1998		009	H01S003/18

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DATE	APPL-NO	DESCRIPTOR
JP 10242586A	February 24, 1997	1997JP-0055590	

INT-CL (IPC): H01 L 21/203; H01 L 21/205; H01 L 33/00; H01 S 3/18

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 10242586A

BASIC-ABSTRACT:

The device includes a buffer layer formed on a single crystal substrate. The buffer layer contains GaN layer or AlN layer. The substrate compound is of the form Al_xGa_{1-x}YIn_yN where x,y represents any of the 0=

A first impurity including one or more elements among carbon, silicon, germanium and oxygen and second impurity including one or more elements among magnesium, calcium, zinc, cadmium, mercury, sulphur and selenium are added to the buffer layer.

ADVANTAGE - Prevents crack generation.

CHOSEN-DRAWING: Dwg.2/7

TITLE-TERMS: THIRD GROUP NITRIDE SEMICONDUCTOR DEVICE LED SEMICONDUCTOR LASER TWO TYPE IMPURE PREDETERMINED CONTENT BUFFER LAYER FORMING SINGLE CRYSTAL SUBSTRATE

DERWENT-CLASS: L03 U11 U12 V08

CPI-CODES: L04-A02; L04-E03A; L04-E03B;

EPI-CODES: U11-C01A1; U11-C01B; U12-A01; U12-A01B1A; U12-A01B1B; U12-A01B6;
V08-A01A; V08-A01D; V08-A04A;

SECONDARY-ACC-NO:

CPI Secondary Accession Numbers: C1998-164418

Non-CPI Secondary Accession Numbers: N1998-427967

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN(11)Publication number : **10-242586**(43)Date of publication of application : **11.09.1998**

(51)Int.Cl. H01S 3/18
 H01L 21/203
 H01L 33/00
 // H01L 21/205

(21)Application number : **09-055590**(71)Applicant : **FUJI ELECTRIC CO LTD**(22)Date of filing : **24.02.1997**(72)Inventor : **MATSUI TOSHIYUKI
SUZUKI TAKESHI
OI AKIHIKO
MATSUYAMA HIDEAKI
KAMIJO HIROSHI**

(54) GROUP III NITRIDE SEMICONDUCTOR DEVICE AND MANUFACTURE THEREOF**(57)Abstract:**

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain superior crystallinity and to prevent a crack from caused, by doping an n-type AlGaInN layer adjacent to a buffer layer with first impurities and second impurities.

SOLUTION: In a group III nitride semiconductor device in which a plurality of layers comprising AlGaInN are laminated over a single-crystal substrate with a buffer comprising AlN in between, an n-type AlGaInN layer adjacent to a buffer layer is doped with first impurities comprising at least one out of C, Si, Ge and O, and second impurities comprising at least one out of Mg, Ca, Zn, Cd, Hg, S or Se.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] The buffer layer which consists of GaN or AlN is formed on a single crystal substrate. $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x-y}\text{In}_y\text{N}$ III to which it comes to carry out the laminating of two or more layers which become (including [however,] $0 \leq x \leq 1$, $0 \leq y \leq 1$, and $x+y=0$) In a group nitride semiconductor device In the n type $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x-y}\text{In}_y\text{N}$ layer which adjoins the aforementioned buffer layer, carbon (C), With silicon (Si), germanium (germanium), and the 1st impurity that consists or more of at least one of oxygen (O), magnesium (Mg), III characterized by adding the 2nd impurity which consists or more of at least one of calcium (calcium), zinc (Zn), cadmium (Cd), mercury (Hg), sulfur (S), or seleniums (Se) Group nitride semiconductor device.

[Claim 2] It is III according to claim 1 characterized by for the concentration of the 1st impurity of the above being $1 \times 10^{17}\text{cm}^{-3}$ or $2 \times 10^{19}\text{cm}^{-3}$, and the concentration of the 1st impurity of the above being $1 \times 10^{15}\text{cm}^{-3}$ or $2 \times 10^{17}\text{cm}^{-3}$. Group nitride semiconductor device.

[Claim 3] The aforementioned substrate is III according to claim 1 or 2 characterized by the bird clapper from the single crystal of silicon, germanium, and silicon carbide. Group nitride semiconductor device.

[Claim 4] Above III It is III given in the claim 1 which a group nitride semiconductor device is a light emitting device containing n type clad layers, such as light emitting diode or a laser diode, a barrier layer, and p type clad layer, and is characterized by n type clad layer being an $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x-y}\text{In}_y\text{N}$ layer of described [above] n type, or 3. Group nitride semiconductor device.

[Claim 5] A claim 1 or III given in 4 It is III characterized by basing membrane formation of the aforementioned $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x-y}\text{In}_y\text{N}$ on molecular beam epitaxy in the manufacture method of a group nitride semiconductor device. The manufacture method of a group nitride semiconductor device.

[Claim 6] It is III according to claim 6 characterized by supplying silicon (Si), germanium (germanium), and the 2nd impurity of the above from an effusion cell among the 1st impurity of the above. The manufacture method of a group nitride semiconductor device.

[Claim 7] The aforementioned carbon (C) is III according to claim 6 characterized by evaporating by electron beam irradiation. The manufacture method of a group nitride semiconductor device.

[Claim 8] The aforementioned oxygen (O) is III. III according to claim 6 characterized by being introduced into the radical generation source of the same RF excitation as the raw material nitrogen (N) of a group nitride The manufacture method of a group nitride semiconductor device.

[Translation done.]

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[The technical field to which invention belongs] This inventions are III(s), such as a light emitting device which comes to carry out the laminating of the $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x-y}\text{In}_y\text{N}$ ($0 \leq x, y$, and $x+y \leq 1$) system semiconductor thin film on a substrate. It is related with a group nitride semiconductor device and its manufacture method.

[0002]

[Description of the Prior Art] III(s) using an $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x-y}\text{In}_y\text{N}$ ($0 \leq x, y$, and $x+y \leq 1$) system material controllable in the range whose optical energy gap it is a direct transition and is moreover 1.9-6.2eV, such as semiconductor laser and light emitting diode The group nitride semiconductor device is made as an experiment. Since manufacture is still impossible, the large-sized single crystal of GaN or AlN is above III. Although the adjustment of a grid or a coefficient of thermal expansion is not necessarily good for a group nitride semiconductor device, sapphire (aluminum 2O_3), the spinel (MgAl_2O_4), etc. are mainly widely used as a substrate. And control of the optical energy gap by changing the value of the valence-electron control of n type or p type by adding silicon (Si) and magnesium (Mg), x in $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x-y}\text{In}_y\text{N}$ (it may be hereafter written as AlGaInN), or y is possible.

[0003] the latest III the example of a group nitride semiconductor device -- 1 -- it mentions two Drawing 6 is the cross section of the light emitting device of terrorism (DH) structure in the conventional simplest double (S. Nakamura et al. Japanese Journal of Applied Physics, vol32 (1993), L8-L11). The buffer layer 2 which becomes silicon on sapphire 1 which makes a substrate side a field (0001) from the low temperature GaN which formed membranes at 400 or 500-degree C low temperature first is formed. The laminating of the 1st clad layer 4 which serves as the ground layer with a thickness of 3000nm it is thin from n type GaN at the elevated temperature of about 1000 degrees C hereafter, the barrier layer 5 with a thickness of 20nm it is thin from p type GaInN, and the 2nd clad layer 6 which consists of p type GaN is carried out one by one. On the 2nd clad layer 6, p lateral-electrode layer 7a is formed. Since silicon on sapphire 1 is an insulator, etching etc. removes from barrier layers [some] 5 to the 2nd clad layer 6, and n lateral-electrode layer 7b is formed in the exposed 1st clad layer 4. it *****ed -- it is -- it is -- four sides of the cut barrier layer are light-emission sides

[0004] Drawing 7 is the cross section of the laser diode of the conventional multiplex quantum well (MQW) structure (S. Nakamura et al. Japanese Journal of Applied Physics, vol32 (1993), and L74-L76). The substrate side of a substrate 1 is a field (0001) of sapphire. First, the ground layer 3 which consists of n type GaN hereafter considering the buffer layer 2 which consists of n type GaN as first layer, crack suppression layer which consists of n type InGaN 3a, The 1st clad layer 4 which consists of n type AlGaIn, light-guide layer which consists of n type GaN 4a, The laminating of barrier-layer 5q of the multiplex quantum well structure which consists of p type GaInN, decomposition suppression layer 6b which consists of p type AlGaIn, light-guide layer 6a which consists of p type GaN, the 2nd clad layer 6 which consists of p type GaN, and the contact layer 7 which consists of p type GaN is carried out one by one. On the contact layer 7, p lateral-electrode layer 8a which consists of Au/Cr is formed, and n lateral-electrode layer 8b which consists of aluminum is formed in the background of a substrate 1.

[0005] In any case, after forming a buffer layer to a substrate, a ground layer is formed thickly, and it is raising the crystallinity of a ground layer.

[0006]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] When forming membranes or growing up the c axis orientation film of the material which has hexagonal structure on a substrate generally, it is known that there is an inclination for the growth rate on a substrate to grow uniformly and in three dimensions by the direction (island-like growth). The same fact is observed also in hexagonal $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x-y}\text{In}_y\text{N}$. By such film, surface irregularity is very large and crystallinity is also bad. In order to avoid this, by using the GaN film grown up at comparatively weak AlN film or low temperature of this inclination as a buffer layer, growth of a shaft orientations is promoted to some extent, and the good film of surface flat nature and crystallinity is obtained. However, if the membraneous quality is not yet enough as laser diode in the film obtained using the buffer layer and a high current is poured in, it is also reported that an electrode material is spread along with the grain boundary (grain boundary which is the collision interface of the grown-up island) resulting from island growth. For this reason, in order to obtain a good laser diode, it is necessary to promote growth of a shaft orientations further.

[0007] Moreover, it is the purpose which the inclination of AlGaIn which carries out 3-dimensional growth more than a GaN

film is strong, and improves crystallinity for this reason, and they are a buffer layer thin on a substrate, and 1 micrometer. It is carried out on it through two-layer [of the ground layer which consists of thick GaN of a more than]. In the 2nd conventional example (drawing 6), the 100nm GaInN layer is further formed as a crack suppression layer on a ground layer.

[0008] However, when a substrate with a coefficient of thermal expansion smaller than GaAlInN system material is used, a lattice constant pulls in a GaAlInN film to a case using a substrate smaller than GaAlInN system material, stress occurs, and a crack arises on a film depending on the thickness of the whole AlGaInN film. For example, GaAlInN thickness is 1.5 micrometers, when 6nm of AlN buffer layers is formed on Si (111) substrate and a GaAlInN film is formed on it. The crack was observed above. in producing laser diode, in order to give an effect in slight optical closing depth, about 500nm is required for clad layer thickness, and it is set to 1050nm by clad and the barrier layer with DH structure also considering the thickness of a well and a barrier layer it is thin in the structure which sandwiched the barrier layer by two-layer [of the clad layer of n type and p type] as about 50nm And the whole thickness is 3 micrometers by forming p type GaN on p type clad layer, in order to improve that the GaN layer described in the top goes into the bottom of n type clad layer with actual element structure, and the contact of an electrode which receives p type. It becomes near. In this thickness, when Si is used for a substrate, a crack occurs certainly.

[0009] As one of the methods of suppressing crack initiation, it is making thickness of a semiconductor device thin, and if n type clad layer can be directly formed on the thin buffer layer formed on the substrate, it will become possible to prevent a crack. In order to form n type clad layer directly on a buffer layer, 3-dimensional growth (island-like growth) is suppressed by a certain method, and it is necessary to promote two-dimensional growth (growth of a shaft orientations).

[0010] The purpose of this invention is crystalline good III. III which a group nitride semiconductor device and a crack do not produce It is in offering the manufacture method of a group nitride semiconductor device.

[0011]

[Means for Solving the Problem] In order to attain the above-mentioned purpose, the buffer layer which consists of GaN or AlN is minded on a single crystal substrate. Al_xGa_{1-x}Y In_yN III to which it comes to carry out the laminating of two or more layers which become (including [however,] $0 < x \leq 1$, $0 < y \leq 1$, and $x+y=0$) In a group nitride semiconductor device In the n type Al_xGa_{1-x}Y In_yN layer which adjoins the aforementioned buffer layer, carbon (C), With silicon (Si), germanium (germanium), and the 1st impurity that consists or more of at least one of oxygen (O), magnesium (Mg), Suppose that the 2nd impurity which consists or more of at least one of calcium (calcium), zinc (Zn), cadmium (Cd), mercury (Hg), sulfur (S), or seleniums (Se) is added.

[0012] The concentration of the 1st impurity of the above is $1 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$ or $2 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$, and the concentration of the 1st impurity of the above is good in it being $1 \times 10^{15} \text{cm}^{-3}$ or $2 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$. As for the aforementioned substrate, it is good to consist of a single crystal of silicon, germanium, and silicon carbide. In using these single crystal substrate itself as an electrode here, in order to make resistance small, it is good to adjust the carry concentration of this substrate to $10^{18} - 10^{20} \text{cm}^{-3}$.

[0013] Above III A group nitride semiconductor device is a light emitting device containing n type clad layers, such as light emitting diode or a laser diode, a barrier layer, and p type clad layer, and n type clad layer is good in it being the Al_xGa_{1-x}Y In_yN layer of described [above] n type. Above III In the manufacture method of a group nitride semiconductor device, membrane formation of the aforementioned Al_xGa_{1-x}Y In_yN decides to be based on molecular beam epitaxy.

[0014] As for silicon (Si), germanium (germanium), and the 2nd impurity of the above, to be supplied from an effusion cell is good among the 1st impurity of the above. As for the aforementioned carbon (C), to evaporate by electron beam irradiation is good. The aforementioned oxygen (O) is III. It is good to be introduced into the radical generation source of the same RF excitation as the raw material nitrogen (N) of a group nitride.

[0015]

[Embodiments of the Invention] When there are especially more amounts of Ga flux to SHUMIRESSHON of the relation between each amount of flux of Ga and N about GaN growth supplied to a substrate side and the crystal face in a crystal growth and the mechanism of a crystal growth than the amount of N flux, it is reported that two-dimensional growth possibility is promoted (KWang et al, Journal Applied Physics vol76 (1994), 3502-3510). This is explained as being hard to be influenced of a substrate side and the crystal front face in a crystal growth, therefore migration becoming easy rather than the state of the particle of a GaN molecule where the direction which is in the state of non-polar Ga free particle had polarity, when the migration of the particle on the substrate in fixed substrate temperature is considered.

[0016] However, it will deposit that the amount of Ga flux is superfluous on a film front face in the state of Ga metal. By carrying out flux supply of a metal with high vapor pressure which does not deposit on a film by re-evaporation even if it supplies superfluously, and other metals which do not produce a defect during a crystal even if further incorporated in a film simultaneously with Ga, this invention can prevent the deposit of above Ga and is based on having found out promoting two-dimensional growth possibility. Moreover, such a crystal-growth situation consists of an element of the same family, and there is no change in AlN(s) and InN(s) which are the same crystal structure, and these mixed-crystal (AlGaInN) systems.

[0017] As an element which fulfills the above two conditions, magnesium (Mg), calcium (calcium), zinc (Zn) cadmium (Cd), mercury (Hg), sulfur (S), and a selenium (Se) can be considered. Drawing 5 is a graph which shows the temperature dependence of the vapor pressure of an alloying element (R. E.Honig and D.A.Kramer, RCA Review vol30,285 (1969)). At about 800 degrees C which is the membrane formation temperature of AlGaInN system material, it compares with Ga and the vapor pressure of these elements is 104. Above, since it is high, even if it reaches a substrate, the most re-evaporates easily.

Moreover, in order that S and Se as an acceptor may act as a donor since Mg, calcium, Zn, Cd, and Hg replace to Ga site even if these elements carry out little mixing into an AlGaInN system film, it is thought that the crystallinity of parent material does not get worse.

The GaN film which added Si and Mg through the AlN buffer as an example 1 of example 1 this invention on Si (111) side substrate was formed. The membrane formation method is the molecular-beam epitaxial (MBE) method, and obtained each metallic-fumes flux by investing aluminum metal, Ga metal, Si, and Mg metal in an effusion cell respectively separate as a start raw material, and heating them. Moreover, nitrogen radical flux was obtained using the nitrogen radical generation source of RF excitation. First, on Si (111) side substrate, aluminum steamy flux and nitrogen radical flux were irradiated simultaneously, and the AlN buffer layer of about 6nm of thickness was formed. Substrate temperature was made into 840 degrees C. Next, the shutter of Ga, Si, and each effusion cell for Mg was opened simultaneously, and GaN which irradiates simultaneously with nitrogen radical flux and by which Si and Mg were added was formed. Substrate temperature was made into the same 840 degrees C as an AlN buffer layer, and Ga, Si, and cell temperature of Mg were made into 1080 degrees C, 1150 degrees C, and 420 degrees C. Membrane formation which does not add conventional Mg was also performed for comparison. In any case, thickness of GaN was set to 670nm.

[0018] Drawing 1 is a microphotography (SEM photograph) in which the cross section of the GaN film on the AlN buffer layer concerning this invention is shown, (a) is the case where both Mg and Si concerning this invention are added, and (b) is the case of only the conventional Si addition. At (b), although irregularity is shown in a GaN film front face, by (a), it is flat, and growth of a shaft orientations is promoted and by carrying out simultaneous addition of Si and Mg shows that flattening of the film front face is carried out. Thickness is 1 micrometer by adding 7 minutes and Mg by the object with which half-value-width measurement of the rocking curve of the field by the X diffraction (0001) of these films also added Mg to half-value width being 15 minutes by the film which does not add Mg. It has checked that crystallinity was improving, even if it was the following.

[0019] Moreover, the component analysis by SIMS showed that the concentration in a film of Mg was $2 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$ to concentration $2 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$ of Si in a film. Moreover, as a result of the carrier density measurement by hole measurement, it was not concerned with the existence of addition of Mg, but was n type, and carrier concentration was abbreviation $2 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$. Furthermore, Mg concentration to Si concentration was fixed to 1%, and although the experiment to which Si concentration is changed was conducted, within the limits of Si concentration 1×10^{17} - $2 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$, the membraneous improvement by the above Mg addition was observed.

[0020] Moreover, as a result of experimenting by changing only Mg concentration, when Mg concentration exceeded $2 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$, the fall of electron mobility was seen, and Mg concentration has not observed the remarkable membraneous improvement by Mg addition or less [$2 \times 10^{15} \text{cm}^{-3}$] by three.

As example 2 donor impurity, carbon (C) was used instead of Si and the GaN film which added Mg and C simultaneously was formed. In addition, heating evaporation of the carbon was carried out by electron beam irradiation. As well as the case of Si of an example 1 when C was used as a donor impurity, the improvement in GaN membraneous quality by Mg addition was observed in Mg concentration $2 \times 10^{15} \text{cm}^{-3}$ - $2 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$.

[0021] Moreover, when Mg concentration exceeded $2 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$, the fall of electron mobility was seen, and Mg concentration has not observed the remarkable membraneous improvement by Mg addition or less [$2 \times 10^{15} \text{cm}^{-3}$] by three. As example 3 donor impurity, germanium (germanium) was used instead of Si and the GaN film which added Mg and C simultaneously was formed. In addition, germanium was heated by the effusion cell like Si. As well as the case of Si when germanium was used for a donor impurity, the improvement in GaN membraneous quality by Mg addition was observed in Mg concentration $2 \times 10^{15} \text{cm}^{-3}$ - $2 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$. Moreover, Mg concentration has not observed the remarkable membraneous improvement by Mg addition or less [$2 \times 10^{15} \text{cm}^{-3}$] by three.

[0022] Moreover, when Mg concentration exceeded $2 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$, the fall of electron mobility was seen, and Mg concentration has not observed the remarkable membraneous improvement by Mg addition or less [$2 \times 10^{15} \text{cm}^{-3}$] by three. As example 4 donor impurity, oxygen (O) was used instead of Si and the GaN film which added Mg and C simultaneously was formed. In addition, oxygen was introduced into the nitrogen radical generation source through the flowmeter, and irradiated the film as an oxygen radical with the nitrogen radical. As well as the case of Si when oxygen was used for a donor impurity, the improvement in GaN membraneous quality by Mg addition was observed in Mg concentration $2 \times 10^{15} \text{cm}^{-3}$ - $2 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$.

Calcium (calcium) was used instead of example 5Mg, and GaN which added calcium and Si simultaneously was produced. As well as Mg when calcium was used, the membraneous improvement by addition of calcium was observed in calcium concentration 2×10^{15} - $2 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$.

Zinc (Zn) was used instead of example 6Mg, and the GaN film which added Zn and Si simultaneously was formed. As well as Mg when Zn was used, the membraneous improvement by addition of Zn was observed in Zn concentration 2×10^{15} - $2 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$.

Cadmium (Cd) was used instead of example 7Mg, and GaN which added Cd and Si simultaneously was produced. As well as Mg when Cd was used, the membraneous improvement by addition of Cd was observed in Cd concentration 2×10^{15} - $2 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$.

Mercury (Hg) was used instead of example 8Mg, and GaN which added Hg and Si simultaneously was formed. As well as Mg when Hg was used, the membraneous improvement by addition of Hg was observed in Hg concentration

$2 \times 10^{15} - 2 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$.

Sulfur (S) was used instead of example 9Mg, and GaN which added S and Si simultaneously was formed. As well as Mg when S was used, the membranous improvement by addition of S was observed in S concentration $2 \times 10^{15} - 2 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$. The selenium (Se) was used instead of example 10Mg, and GaN which added Se and Si simultaneously was formed. As well as Mg when Se was used, the membranous improvement by addition of Se was observed in Se concentration $2 \times 10^{15} - 2 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$.

an example 11 -- in this example, the membrane formation same about the aluminum0.2 Ga0.8 N film which is a charge of n type clad plate as the GaN film in an example 1 was performed

[0023] Drawing 3 is a microphotography (SEM photograph) in which the cross section of the AlGaIn film on the conventional AlN buffer layer is shown. When the inclination to grow up in the shape of an island more than GaN is strong and it forms directly through an AlN buffer layer on Si (111) side substrate, as an aluminum0.2 Ga0.8 N film shows drawing 3, a film with intense irregularity is obtained. By usual, in order to avoid this irregularity, as the example of the conventional technology described, it began on the AlN buffer layer, GaN was deposited, and the aluminum0.2 Ga0.8 N film was formed on it. However, it turns out that the effect of the crystalline improvement obtained in GaN membrane formation when Mg of the concentration of $1 \times 10^{15} - 2 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ was added simultaneously can attain also in an aluminum0.2 Ga0.8 N film with donor impurities, such as Si. Drawing 2 is a microphotography (SEM photograph) in which the cross section of the AlGaIn film of simultaneous addition of Si and Mg concerning this invention is shown. There is no intense irregularity and it turns out that it is a very flat front face.

[0024] This effect was acquired as in an example 1 in the combination of C, germanium and O, calcium (calcium) and zinc (Zn) cadmium (Cd), mercury (Hg), sulfur (S), or a selenium (Se) besides Si. Based on this result, the following laser diodes were made as an experiment. Drawing 4 is the cross section of the laser diode of DH structure using the AlGaIn film of simultaneous addition of Si and Mg concerning this invention. The AlN buffer 2 of 6nm of thickness is minded on the n type Si (111) substrate 1. Si and Mg Only the 1st clad layer 4 with a thickness of 500nm it is thin from n type aluminum0.2 Ga0.8 N added simultaneously, the barrier layer 5 with a thickness of 50nm it is thin from additive-free GaN, the 2nd clad layer 6 with a thickness of 500nm it is thin from p type aluminum0.2 Ga0.8 N which added only Mg, and Mg The laminating of the contact layer 7 with a thickness of 100nm it is thin from added p type GaN was carried out. And p lateral-electrode 8a of Cr/Au was formed in the contact layer 7, and n lateral-electrode 8b of aluminum was formed in the background of a substrate 1. By carrying out the cleavage of the field (111) of Si substrate, the cleavage of the field (1-100) of AlGaInN system material was carried out, and this cleavage plane was made into the optical resonance side of an optical resonator. With this DH element, conventionally, since the needed thick GaN layer was omissible, the whole thickness was thinly made with 1150nm, and the crack was not generated on a film.

[0025] When the pulse current was passed from p type GaN to Si (111) substrate at the room temperature, laser oscillation was able to be observed with 800mA or more of current.

The same result was obtained, when n type germanium (111) or the SiC (0001) side was used instead of Si (111) substrate in example 12 example 11 and the same DH structure as an example 11 was produced.

[0026]

[Effect of the Invention] According to this invention, the buffer layer which consists of GaN or AlN is minded on a single crystal substrate. $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x-y}\text{In}_y\text{N}$ III to which it comes to carry out the laminating of two or more layers which become (including [however,] $0 \leq x \leq 1$, $0 \leq y \leq 1$, and $x+y=0$) In a group nitride semiconductor device In the $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x-y}\text{In}_y\text{N}$ layer which adjoins the aforementioned buffer layer, carbon (C), With silicon (Si), germanium (germanium), and the 1st impurity that consists or more of at least one of oxygen (O), magnesium (Mg), In order to add the 2nd impurity which consists or more of at least one of calcium (calcium), zinc (Zn) cadmium (Cd), mercury (Hg), sulfur (S), or seleniums (Se), Membranous crystallinity and morphology improve and they are III(s), such as quality Light Emitting Diode and semiconductor laser. A group nitride semiconductor device can be obtained.

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-242586

(43) 公開日 平成10年(1998) 9月11日

(51) Int. Cl.⁶

識別記号

F I

H 0 1 S 3/18

H 0 1 S 3/18

H 0 1 L 21/203

H 0 1 L 21/203

M

33/00

33/00

C

// H 0 1 L 21/205

21/205

審査請求 未請求 請求項の数 8 F D (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願平9-55590

(22) 出願日 平成9年(1997) 2月24日

(71) 出願人 000005234

富士電機株式会社

神奈川県川崎市川崎区田辺新田1番1号

(72) 発明者 松井 俊之

神奈川県川崎市川崎区田辺新田1番1号

富士電機株式会社内

(72) 発明者 鈴木 健

神奈川県川崎市川崎区田辺新田1番1号

富士電機株式会社内

(72) 発明者 大井 明彦

神奈川県川崎市川崎区田辺新田1番1号

富士電機株式会社内

(74) 代理人 弁理士 篠部 正治

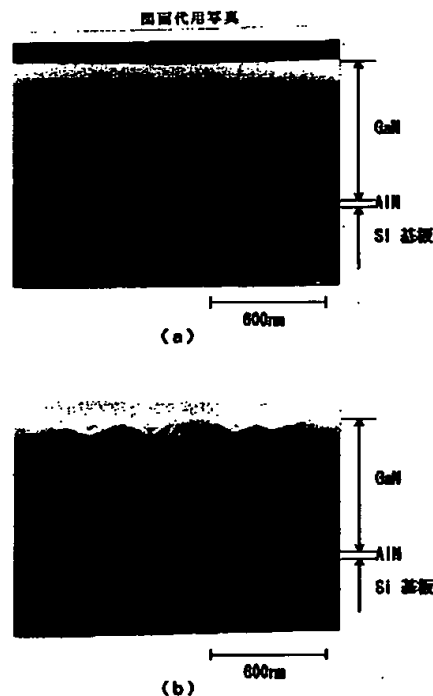
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 III 族窒化物半導体装置およびその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 結晶性の良好なIII 族窒化物半導体装置と亀裂の生じないIII 族窒化物半導体装置の製造方法を提供する。

【解決手段】 単結晶基板上にGaN またはAlN からなるバッファ層を介して $Al_x Ga_{1-x-y} In_y N$ (ただし、 $0 \leq x \leq 1$ 、 $0 \leq y \leq 1$ 、 $x=y=0$ を含む) からなる複数層が積層されてなるIII 族窒化物半導体装置において、前記バッファ層に隣接する $Al_x Ga_{1-x-y} In_y N$ 層にカーボン(C)、ケイ素(Si)、ゲルマニウム(Ge)、酸素(O)の内少なくとも1つ以上からなる第1の不純物と共にマグネシウム(Mg)、カルシウム(Ca)、亜鉛(Zn)、カドミウム(Cd)、水銀(Hg)、硫黄(S)、もしくはセレン(Se)の内、少なくとも1つ以上からなる第2の不純物を添加する。図1はGaN膜のSEM写真であり、(a)はSiとMgの同時添加、(b)はSiのみの添加の場合である。



【特許請求の範囲】

【請求項1】単結晶基板上にGa_xNまたはAl_{1-x}Nからなるバッファ層を介してAl_xGa_{1-x-y}In_yN（ただし、 $0 \leq x \leq 1$ 、 $0 \leq y \leq 1$ 、 $x+y=0$ を含む）からなる複数層が積層されてなるIII族窒化物半導体装置において、前記バッファ層に隣接するn型のAl_xGa_{1-x-y}In_yN層にはカーボン（C）、ケイ素（Si）、ゲルマニウム（Ge）、酸素（O）の内少なくとも1つ以上からなる第1の不純物と共にマグネシウム（Mg）、カルシウム（Ca）、亜鉛（Zn）、カドミウム（Cd）、水銀（Hg）、硫黄（S）、もしくはセレン（Se）の内、少なくとも1つ以上からなる第2の不純物が添加されていることを特徴とするIII族窒化物半導体装置。

【請求項2】前記第1の不純物の濃度は $1 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$ ないし $2 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$ であり、前記第1の不純物の濃度は $1 \times 10^{15} \text{cm}^{-3}$ ないし $2 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$ であることを特徴とする請求項1に記載のIII族窒化物半導体装置。

【請求項3】前記基板はケイ素、ゲルマニウム、炭化ケイ素の単結晶からなることを特徴とする請求項1または2に記載のIII族窒化物半導体装置。

【請求項4】前記III族窒化物半導体装置は発光ダイオードまたはレーザダイオードなどのn型クラッド層、活性層およびp型クラッド層を含む発光素子であり、n型クラッド層は前記n型のAl_xGa_{1-x-y}In_yN層であることを特徴とする請求項1ないし3に記載のIII族窒化物半導体装置。

【請求項5】請求項1ないし4に記載のIII族窒化物半導体装置の製造方法において、前記Al_xGa_{1-x-y}In_yNの成膜は分子線エピタキシーによることを特徴とするIII族窒化物半導体装置の製造方法。

【請求項6】前記第1の不純物のうちケイ素（Si）およびゲルマニウム（Ge）、および前記第2の不純物はエフュージョンセルから供給されることを特徴とする請求項6に記載のIII族窒化物半導体装置の製造方法。

【請求項7】前記カーボン（C）は電子線照射により蒸発されることを特徴とする請求項6に記載のIII族窒化物半導体装置の製造方法。

【請求項8】前記酸素（O）はIII族窒化物の原料窒素（N）と同じ高周波励起のラジカル発生源に導入されることを特徴とする請求項6に記載のIII族窒化物半導体装置の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は基板上にAl_xGa_{1-x-y}In_yN（ $0 \leq x, y$ かつ $x+y \leq 1$ ）系半導体薄膜が積層されてなる発光素子などのIII族窒化物半導体装置およびその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】直接遷移で、しかも光学エネルギーギャ

ップが1.9～6.2eVの範囲で制御可能なAl_xGa_yIn_{1-x-y}N（ $0 \leq x, y$ かつ $x+y \leq 1$ ）系材料を用いた半導体レーザーや発光ダイオードなどのIII族窒化物半導体装置が試作されている。Ga_xNやAl_{1-x}Nの大型単結晶は未だ製造不能なので、上記のIII族窒化物半導体装置には、格子や熱膨張係数の整合性が必ずしも良くないが、主としてサファイア（Al₂O₃）やスピネル（MgAl₂O₄）などが基板として広く用いられている。そして、ケイ素（Si）やマグネシウム（Mg）を添加することによるn型やp型の価電子制御や、Al_xGa_yIn_{1-x-y}N（以下、AlGaInNと略記する場合もある）におけるxやyの値を変えることによる光学エネルギーギャップの制御が可能となっている。

【0003】最近のIII族窒化物半導体装置の例を1、2挙げる。図6は従来の最も簡素なダブルヘテロ（DH）構造の発光素子の断面図である（S.Nakamura et al. Japanese Journal of Applied Physics, vol32(1993), L8-L11）。基板面を（0001）面とするサファイア基板1に、まず400ないし500℃の低温で成膜した低温Ga_xNからなるバッファ層2を成膜する。以下、1000℃程度の高温でn型Ga_xNからなる厚さ3000nmの下地層を兼ねている第1クラッド層4、p型Ga_{1-x-y}In_yNからなる厚さ20nmの活性層5、p型Ga_xNからなる第2クラッド層6が順次積層されている。第2クラッド層6の上にはp側電極層7aが形成されている。サファイア基板1は絶縁体なので、一部の活性層5から第2クラッド層6までをエッチングなどにより除去し、露出させた第1クラッド層4にn側電極層7bを形成されている。エッチングされたあるいは切断された活性層の4つの側面は光放出面である。

【0004】図7は従来の多重量子井戸（MQW）構造のレーザダイオードの断面図である（S.Nakamura et al. Japanese Journal of Applied Physics, vol32(1993), L74-L76）。基板1の基板面はサファイアの（0001）面である。まず、n型Ga_xNからなるバッファ層2を最初の層として、以下、n型Ga_xNからなる下地層3、n型InGa_xNからなるクラッド抑制層3a、n型AlGa_xNからなる第1クラッド層4、n型Ga_xNからなる光ガイド層4a、p型Ga_{1-x-y}In_yNからなる多重量子井戸構造の活性層5q、p型AlGa_xNからなる分解抑制層6b、p型Ga_xNからなる光ガイド層6a、p型Ga_xNからなる第2クラッド層6、p型Ga_xNからなるコンタクト層7を順次積層する。コンタクト層7の上にはAu/Crからなるp側電極層8aを形成し、基板1の裏側にはAlからなるn側電極層8bが形成されている。

【0005】いずれの場合も、基板にバッファ層を成膜してから下地層を厚く成膜し、下地層の結晶性を向上させている。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】一般に、基板上に六方晶構造を持つ材料のc軸配向膜を成膜あるいは成長させる場合、基板上での成長速度が方向によって一様でなく3次的に成長（島状成長）する傾向があることが知られている。六方晶である $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{In}_{1-y}\text{N}$ においても同様の事実が観測される。このような膜では表面の凹凸が非常に大きく、結晶性も悪い。これを避けるために、この傾向の比較的弱い AlN 膜あるいは低温で成長させた GaN 膜をバッファ層として使用することによりある程度a軸方向の成長が促進され、表面平坦性、結晶性の良い膜が得られる。しかし、バッファ層を用いて得られた膜においても未だその膜質はレーザーダイオードとして十分ではなく、大電流を注入すると、島成長に起因した粒界（成長した島の衝突界面である結晶粒界）に沿って電極材料が拡散することも報告されている。このため、良質のレーザーダイオードを得るためには、さらにa軸方向の成長を促進する必要がある。

【0007】また、 AlGaIn は、 GaN 膜以上に3次元成長をする傾向が強く、このため AlGaIn クラッド層の成長は、結晶性を向上する目的で、基板上に薄いバッファ層と $1\mu\text{m}$ 以上の厚い GaN からなる下地層の2層を介してその上に行われる。第2の従来例（図6）においては、下地層の上にさらにクラック抑制層として 100nm の GaInN 層を成膜している。

【0008】ところが、熱膨張係数が GaAlInN 系材料より小さい基板を用いた場合、あるいは格子定数が GaAlInN 系材料より小さい基板を用いた場合には、 GaAlInN 膜中に引張り応力が発生し、 AlGaInN 膜の全体の厚さによっては膜に亀裂が生じる。例えば、 $\text{Si}(111)$ 基板上に AlN バッファ層を 6nm 形成し、その上に GaAlInN 膜を形成した場合、 GaAlInN 膜厚が $1.5\mu\text{m}$ 以上で亀裂が観測された。レーザーダイオードを作製する場合には、光閉じこめ効果を持たすため、クラッド層の厚さは 500nm 程度が必要であり、DH構造ではn型とp型のクラッド層の2層で活性層を挟んだ構造となるため、活性層の厚さを 50nm 程度としてもクラッドと活性層で 1050nm になる。そして実際の素子構造では、n型クラッド層の下に、上で述べた GaN 層が入ること、そしてp型に対する電極の接触を改善するためp型クラッド層上にp型 GaN が形成されることにより、全体の膜厚は $3\mu\text{m}$ 近くになる。この膜厚では、基板に Si を用いた場合には確実に亀裂が発生する。

【0009】亀裂の発生を抑制する方法の1つとしては、半導体装置の膜厚を薄くすることであり、n型クラッド層を基板上に形成された薄いバッファ層上に直接形成することができれば亀裂を防ぐことが可能になる。n型クラッド層をバッファ層上に直接形成するには、何らかの方法で3次元成長（島状成長）を抑制し、2次

元成長（a軸方向の成長）を促進することが必要になる。

【0010】本発明の目的は、結晶性の良好なIII族窒化物半導体装置と亀裂の生じないIII族窒化物半導体装置の製造方法を提供することにある。

【0011】

【課題を解決するための手段】上記の目的を達成するために、単結晶基板上に GaN または AlN からなるバッファ層を介して $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x-y}\text{In}_y\text{N}$ （ただし、 $0 \leq x \leq 1$ 、 $0 \leq y \leq 1$ 、 $x=y=0$ を含む）からなる複数層が積層されてなるIII族窒化物半導体装置において、前記バッファ層に隣接するn型の $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x-y}\text{In}_y\text{N}$ 層にはカーボン（C）、ケイ素（Si）、ゲルマニウム（Ge）、酸素（O）の内少なくとも1つ以上からなる第1の不純物と共にマグネシウム（Mg）、カルシウム（Ca）、亜鉛（Zn）、カドミウム（Cd）、水銀（Hg）、硫黄（S）、もしくはセレン（Se）の内、少なくとも1つ以上からなる第2の不純物が添加されていることとする。

【0012】前記第1の不純物の濃度は $1 \times 10^{17}\text{cm}^{-3}$ ないし $2 \times 10^{19}\text{cm}^{-3}$ であり、前記第1の不純物の濃度は $1 \times 10^{15}\text{cm}^{-3}$ ないし $2 \times 10^{17}\text{cm}^{-3}$ であると良い。前記基板はケイ素、ゲルマニウム、炭化ケイ素の単結晶からなると良い。ここでこれらの単結晶基板自体を電極として用いる場合には、抵抗を小さくするため、該基板のキャリア濃度を $10^{18} \sim 10^{20}\text{cm}^{-3}$ に調整すると良い。

【0013】前記III族窒化物半導体装置は発光ダイオードまたはレーザーダイオードなどのn型クラッド層、活性層およびp型クラッド層を含む発光素子であり、n型クラッド層は前記n型の $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x-y}\text{In}_y\text{N}$ 層であると良い。上記のIII族窒化物半導体装置の製造方法において、前記 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x-y}\text{In}_y\text{N}$ の成膜は分子線エピタキシーによることとする。

【0014】前記第1の不純物のうちケイ素（Si）およびゲルマニウム（Ge）、および前記第2の不純物はエフェュジョンセルから供給されると良い。前記カーボン（C）は電子線照射により蒸発されると良い。前記酸素（O）はIII族窒化物の原料窒素（N）と同じ高周波励起のラジカル発生源に導入されると良い。

【0015】

【発明の実施の形態】 GaN 成長に関する、特に、基板面および結晶成長中の結晶面へ、供給されるGaとNの各フラックス量と結晶成長の機構との関係のシュミレーションから、Gaフラックス量がNフラックス量よりも多い場合に、2次元成長性が促進されることが報告されている（K.Wang et al, Journal Applied Physics vol 76(1994), 3502-3510）。これは、一定の基板温度における基板上での粒子のマイグレーションを考えた場合、無極性のGa単体粒子の状態にいる方が、極性を持ったGa-N分子の粒子の状態よりも、基板面および結晶成長中

の結晶表面の影響を受けにくく、従ってマイグレーションが容易になることとして説明されている。

【0016】ところが、Gaフラックス量が過剰であると、Ga金属の状態で膜表面に析出してしまふ。本発明は、過剰に供給しても再蒸発により膜に析出しないような蒸気圧の高い金属、さらに膜に取り込まれても結晶中に欠陥を生じさせないような他の金属をGaと同時にフラックス供給することにより、上記のGaの析出を防止することができ、2次元成長性を促進することを見いだしたことに基づいている。また、このような結晶成長状況は、同族の元素からなり同じ結晶構造であるAlN、InNおよびこれらの混晶(AlGaInN)系において変わりはない。

【0017】以上の2条件を満たす元素として、マグネシウム(Mg)、カルシウム(Ca)、亜鉛(Zn)、カドミウム(Cd)、水銀(Hg)、硫黄(S)、そしてセレン(Se)が考えられる。図5は添加元素の蒸気圧の温度依存性を示すグラフである(R.E.Honig and D.A.Kramer, RCA Review vol30, 285(1969))。AlGaInN系材料の成膜温度である800℃近傍で、これらの元素の蒸気圧はGaと比べて 10^4 以上高いため、基板に到達しても容易にその大部分は再蒸発する。また、AlGaInN系膜中にこれらの元素が少量混入しても、Mg、Ca、Zn、Cd、HgはGaサイトで置換するためアクセプターとして、そして、SとSeはドナーとして作用するため、母体材料の結晶性は悪化しないと考えられる。

実施例1

本発明の実施例1として、Si(111)面基板上にAlNバッファを介して、SiとMgを添加したGaN膜の成膜を行った。成膜方法は分子線エピタキシャル(MBE)法であり、Al金属、Ga金属、Si、Mg金属を出発原料としてそれぞれ別々のエフュージョンセルに投入し、加熱することにより、それぞれの金属蒸気フラックスを得た。また、高周波励起の窒素ラジカル発生源を用いて窒素ラジカルフラックスを得た。まず、Si(111)面基板上に、Al蒸気フラックスと窒素ラジカルフラックスを同時に照射して膜厚約6nmのAlNバッファ層を形成した。基板温度は840℃とした。次に、Ga、Si、およびMg用の各エフュージョンセルのシャッターを同時に開け、窒素ラジカルフラックスと同時に照射してSiとMgが添加されたGaNの成膜を行った。基板温度はAlNバッファ層と同じ840℃とし、Ga、Si、そしてMgのセル温度は1080℃、1150℃、そして420℃とした。比較のため、従来のMgを添加しない成膜も行った。いずれの場合もGaNの膜厚を670nmとした。

【0018】図1は本発明に係るAlNバッファ層上のGaN膜の断面を示す顕微鏡写真(SEM写真)であり、(a)は本発明に係るMgとSiの両方を添加した

場合であり、(b)は従来のSi添加のみの場合である。(b)ではGaN膜表面に凹凸があるが(a)では平坦であり、SiとMgを同時添加することによりa軸方向の成長が促進され、膜表面が平坦化されることが判る。これらの膜のX線回折による(0001)面のロックアップカーブの半値幅測定でも、Mgを添加しない膜では半値幅が15分であるのに対し、Mgを添加した物では7分と、Mgを添加することにより、膜厚が $1\mu\text{m}$ 以下であっても、結晶性が向上していることが確認できた。

【0019】また、SIMSによる組成分析の結果、膜中のSiの濃度 $2 \times 10^{19}\text{cm}^{-3}$ に対してMgは膜中濃度は $2 \times 10^{17}\text{cm}^{-3}$ であることが判った。また、ホール測定によるキャリア濃度測定の結果、Mgの添加の有無に関わらず、n型であり、キャリア濃度は約 $2 \times 10^{19}\text{cm}^{-3}$ であった。さらに、Si濃度に対するMg濃度を1%に固定して、Si濃度を変化させる実験を行ったが、Si濃度 $1 \times 10^{17} \sim 2 \times 10^{19}\text{cm}^{-3}$ の範囲内では、上記のようなMg添加による膜質の向上が観測された。

【0020】また、Mg濃度のみを変化させ実験を行った結果、Mg濃度が $2 \times 10^{17}\text{cm}^{-3}$ を超えると電子移動度の低下がみられ、Mg濃度が $2 \times 10^{15}\text{cm}^{-3}$ 以下ではMg添加による顕著な膜質の向上は観測できなかった。

実施例2

ドナー不純物として、Siの代わりにカーボン(C)を用いて、MgとCを同時に添加したGaN膜の成膜を行った。なお、カーボンは電子線照射により加熱蒸発させた。ドナー不純物としてCを用いた場合にも、実施例1のSiの場合と同様、Mg濃度 $2 \times 10^{15}\text{cm}^{-3} \sim 2 \times 10^{17}\text{cm}^{-3}$ の範囲で、Mg添加によるGaN膜質の向上が観測された。

【0021】また、Mg濃度が $2 \times 10^{17}\text{cm}^{-3}$ を超えると電子移動度の低下がみられ、Mg濃度が $2 \times 10^{15}\text{cm}^{-3}$ 以下ではMg添加による顕著な膜質の向上は観測できなかった。

実施例3

ドナー不純物として、Siの代わりにゲルマニウム(Ge)を用いて、MgとCを同時に添加したGaN膜の成膜を行った。なお、GeはSi同様にエフュージョンセルにより加熱した。ドナー不純物にGeを用いた場合にも、Siの場合と同様、Mg濃度 $2 \times 10^{15}\text{cm}^{-3} \sim 2 \times 10^{17}\text{cm}^{-3}$ の範囲で、Mg添加によるGaN膜質の向上が観測された。またMg濃度が $2 \times 10^{15}\text{cm}^{-3}$ 以下ではMg添加による顕著な膜質の向上は観測できなかった。

【0022】また、Mg濃度が $2 \times 10^{17}\text{cm}^{-3}$ を超えると電子移動度の低下がみられ、Mg濃度が $2 \times 10^{15}\text{cm}^{-3}$ 以下ではMg添加による顕著な膜質の向上は観測できなかった。

実施例4

ドナー不純物として、Siの代わりに酸素(O)を用い

て、MgとCを同時に添加したGa_{0.8}N膜の成膜を行った。なお、酸素は流量計を介して窒素ラジカル発生源に導入し、窒素ラジカルと共に酸素ラジカルとして膜に照射した。ドナー不純物に酸素を用いた場合にも、Siの場合と同様、Mg濃度 $2 \times 10^{15} \text{cm}^{-3} \sim 2 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$ の範囲で、Mg添加によるGa_{0.8}N膜質の向上が観測された。

実施例5

Mgの代わりにカルシウム(Ca)を用い、CaとSiを同時に添加したGa_{0.8}Nの作製を行った。Caを用いた場合にも、Mgと同様に、Ca濃度 $2 \times 10^{15} \sim 2 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$ の範囲でCaの添加による膜質の向上が観測された。

実施例6

Mgの代わりに亜鉛(Zn)を用い、ZnとSiを同時に添加したGa_{0.8}N膜の成膜を行った。Znを用いた場合にも、Mgと同様に、Zn濃度 $2 \times 10^{15} \sim 2 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$ の範囲でZnの添加による膜質の向上が観測された。

実施例7

Mgの代わりにカドミウム(Cd)を用い、CdとSiを同時に添加したGa_{0.8}Nの作製を行った。Cdを用いた場合にも、Mgと同様に、Cd濃度 $2 \times 10^{15} \sim 2 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$ の範囲でCdの添加による膜質の向上が観測された。

実施例8

Mgの代わりに水銀(Hg)を用い、HgとSiを同時に添加したGa_{0.8}Nの成膜を行った。Hgを用いた場合にも、Mgと同様に、Hg濃度 $2 \times 10^{15} \sim 2 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$ の範囲でHgの添加による膜質の向上が観測された。

実施例9

Mgの代わりに硫黄(S)を用い、SとSiを同時に添加したGa_{0.8}Nの成膜を行った。Sを用いた場合にも、Mgと同様に、S濃度 $2 \times 10^{15} \sim 2 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$ の範囲でSの添加による膜質の向上が観測された。

実施例10

Mgの代わりにセレン(Se)を用い、SeとSiを同時に添加したGa_{0.8}Nの成膜をおこなった。Seを用いた場合にも、Mgと同様に、Se濃度 $2 \times 10^{15} \sim 2 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$ の範囲でSeの添加による膜質の向上が観測された。

実施例11

この実施例では、n型クラッド材料であるAl_{0.2}Ga_{0.8}N膜について、実施例1におけるGa_{0.8}N膜と同様の成膜を行った。

【0023】図3は従来のAlNバッファ層上のAlGa_{0.8}N膜の断面を示す顕微鏡写真(SEM写真)である。Al_{0.2}Ga_{0.8}N膜はGa_{0.8}N膜以上に島状に成長する傾向が強く、Si(111)面基板上にAlNバッファ層を介して、直接形成した場合には、図3に示すように

凹凸が激しい膜が得られる。この凹凸を回避するため、通常では従来技術の例で述べたように、AlNバッファ層上にはじめGa_{0.8}Nを堆積し、その上にAl_{0.2}Ga_{0.8}N膜を形成していた。しかし、Siなどのドナー不純物とともに、 $1 \times 10^{15} \sim 2 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$ の濃度のMgを同時に添加するとGa_{0.8}N成膜において得られた結晶性向上の効果がAl_{0.2}Ga_{0.8}N膜においても達成できることが判った。図2は本発明に係るSiとMgの同時添加のAlGa_{0.8}N膜の断面を示す顕微鏡写真(SEM写真)である。激しい凹凸はなく極めて平坦な表面であることが判る。

【0024】この効果は、実施例1におけるように、Siの他にC、GeおよびOと、カルシウム(Ca)、亜鉛(Zn)、カドミウム(Cd)、水銀(Hg)、硫黄(S)、もしくはセレン(Se)の組み合わせにおいても得られた。この結果に基づいて、以下のレーザダイオードを試作した。図4は本発明に係るSiとMgの同時添加のAlGa_{0.8}N膜を用いたDH構造のレーザダイオードの断面図である。n型Si(111)基板1上に膜厚6nmのAlNバッファ層2を介してSiとMgを同時に添加したn型Al_{0.2}Ga_{0.8}Nからなる厚さ500nmの第1クラッド層4、無添加のGa_{0.8}Nからなる厚さ50nmの活性層5、Mgのみを添加したp型Al_{0.2}Ga_{0.8}Nからなる厚さ500nmの第2クラッド層6、Mgのみを添加したp型Ga_{0.8}Nからなる厚さ100nmのコンタクト層7を積層した。そしてコンタクト層7にはCr/Auのp側電極8aを、基板1の裏側にはAlのn側電極8bを形成した。Si基板の(111)面を劈開することにより、AlGaInN系材料の(1-100)面を劈開し、この劈開面を光共振器の光共振面とした。このDH素子では、従来は必要としていた厚いGa_{0.8}N層を削棄できたので、全体の膜厚が1150nmと薄くて、膜に亀裂は発生しなかった。

【0025】室温で、p型Ga_{0.8}NからSi(111)基板へパルス電流を流したところ、電流800mA以上でレーザ発振を観測することができた。

実施例12

実施例11におけるSi(111)基板の代わりにn型Ge(111)、あるいはSiC(0001)面を用いて、実施例11と同じDH構造を作製したところ、同様な結果が得られた。

【0026】

【発明の効果】本発明によれば、単結晶基板上にGa_{0.8}NまたはAlNからなるバッファ層を介してAl_xGa_{1-x-y}In_yN(ただし、 $0 \leq x \leq 1$ 、 $0 \leq y \leq 1$ 、 $x=y=0$ を含む)からなる複数層が積層されてなるIII族窒化物半導体装置において、前記バッファ層に隣接するAl_xGa_{1-x-y}In_yN層にはカーボン(C)、ケイ素(Si)、ゲルマニウム(Ge)、酸素(O)の内少なくとも1つ以上からなる第1の不純物と共にマグネ

シウム (Mg)、カルシウム (Ca)、亜鉛 (Zn) カドミウム (Cd)、水銀 (Hg)、硫黄 (S)、もしくはセレン (Se) の内、少なくとも1つ以上からなる第2の不純物を添加するため、膜の結晶性やモロロジーが向上し、高品質のLEDや半導体レーザーなどのIII族窒化物半導体装置を得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に係るAlNバッファ層上のGa_{0.5}N膜の断面を示す顕微鏡写真 (SEM写真) であり、(a) は本発明に係るMgとSiの両方を添加した場合、(b) は従来のSi添加のみの場合

【図2】本発明に係るSiとMgの同時添加のAlGa_{0.5}N膜の断面を示す顕微鏡写真 (SEM写真)

【図3】従来のAlNバッファ層上のAlGa_{0.5}N膜の断面を示す顕微鏡写真 (SEM写真)

【図4】本発明に係るSiとMgの同時添加のAlGa_{0.5}N膜を用いたDH構造のレーザーダイオードの断面図

【図5】添加元素の蒸気圧の温度依存性を示すグラフ

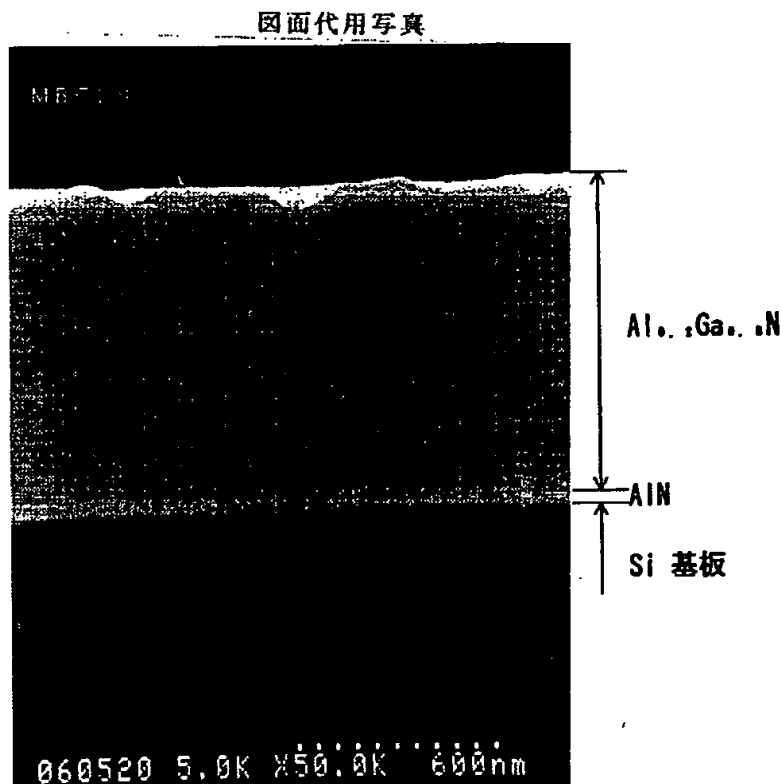
【図6】従来の最も簡単なダブルヘテロ (DH) 構造の発光素子の断面図

【図7】従来の多重量子井戸 (MQW) 構造のレーザーダイオードの断面図

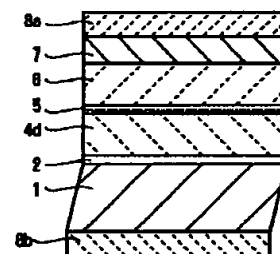
【符号の説明】

- 1 基板
- 2 バッファ層
- 3 下地層
- 3a クラック抑制層
- 4 第1クラッド層
- 4a 第1光ガイド層
- 5 活性層
- 6 第2クラッド層
- 6a 第2光ガイド層
- 6b 分解抑制層
- 7 コンタクト層
- 8a p側電極
- 8b n側電極

【図2】

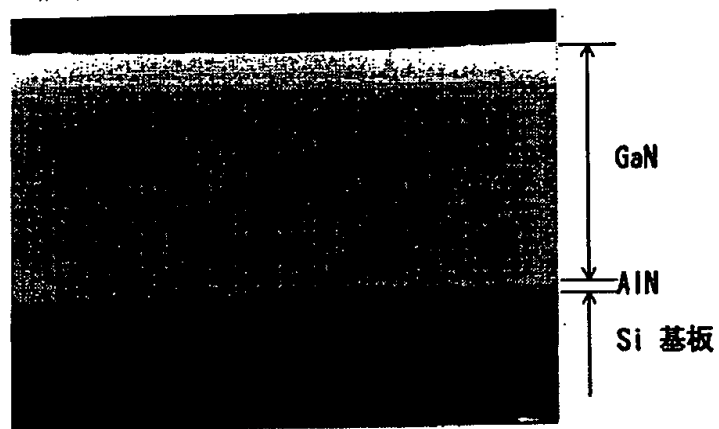


【図4】

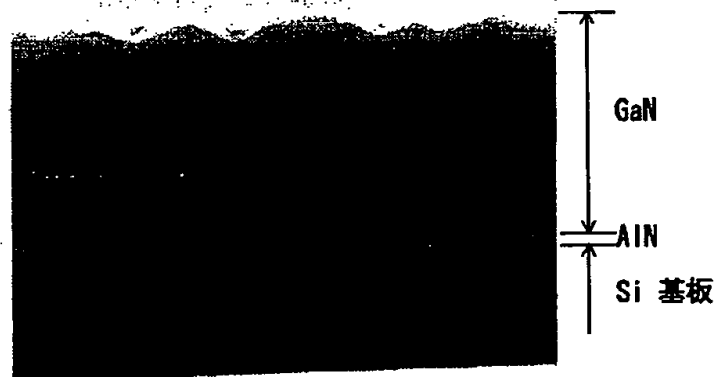


【図1】

図面代用写真

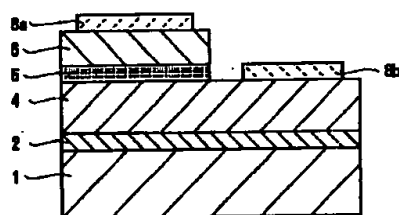


(a)

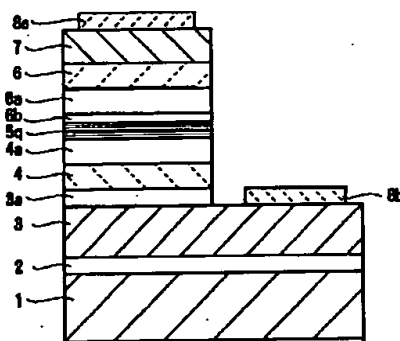


(b)

【図6】

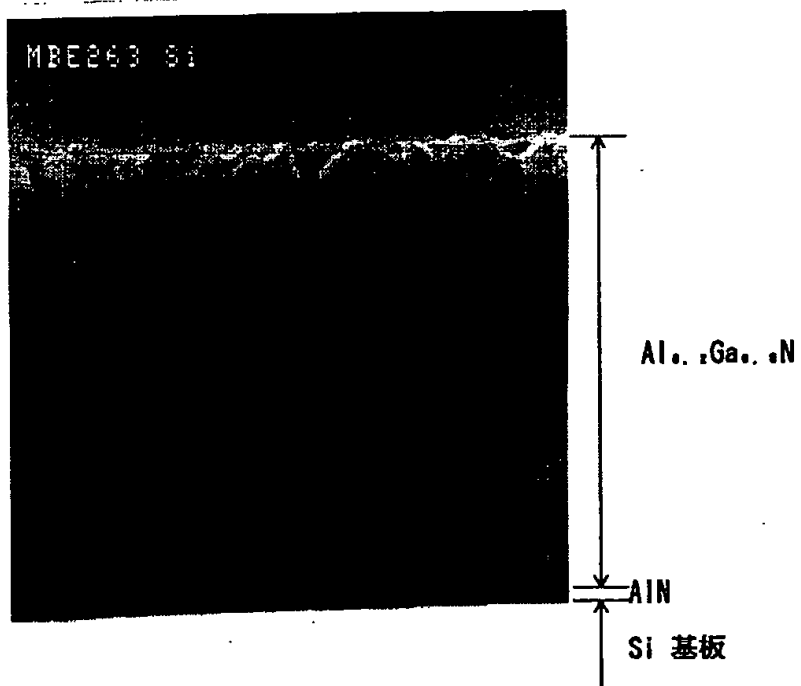


【図7】

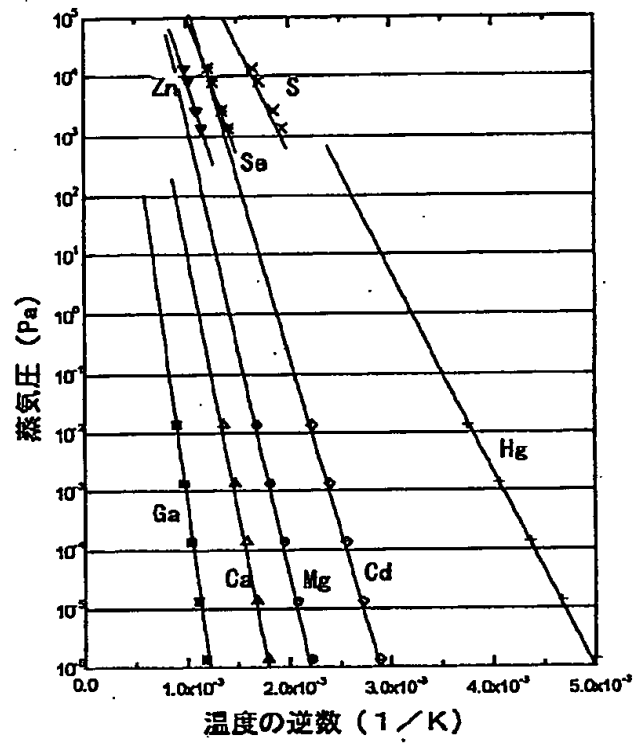


【図3】

図面代用写真



【図5】



フロントページの続き

(72)発明者 松山 秀昭
神奈川県川崎市川崎区田辺新田1番1号
富士電機株式会社内

(72)発明者 上條 洋
神奈川県川崎市川崎区田辺新田1番1号
富士電機株式会社内